

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191489  
(43)Date of publication of application : 11.07.2000

---

(51)Int.Cl. A61K 7/42  
A61K 7/02  
C01G 9/02  
C08L 83/04

---

(21)Application number : 10-373571 (71)Applicant : HAKUSUI TECH CO LTD  
JIINASU:KK

(22)Date of filing : 28.12.1998 (72)Inventor : KONO KINUZO

---

**(54) ULTRAFINE, PARTICULATE ZINC OXIDE SILICONE DISPERSION, ITS PRODUCTION AND ULTRAVIOLET SCREENING COSMETIC**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce an ultrafine particulate zinc oxide silicone dispersion capable of manifesting high levels of dispersibility and dispersion stability without flocculating when compounding an ultrafine particulate zinc oxide with a silicone-based cosmetic base, etc., and having both excellent visible light transmittance and excellent ultraviolet screening properties and to provide a method for producing the dispersion.

**SOLUTION:** This ultrafine particulate zinc oxide silicone dispersion is produced by treating a suspension containing four kinds of a zinc oxide powder, a surface treating agent for the zinc oxide powder, a dispersing agent and a silicone-based oil as a dispersion medium in a wet type jet mill under 65-250 MPa pressure and/or at 180-350 m/s flow velocity and uniformly and stably dispersing the zinc oxide in an ultrafine particulate form. The resultant dispersion is useful as an ultraviolet screening cosmetic, etc.

PARTIAL TRANSLATION OF JP-A-2000-191489 (Ref. 3)

[Claim 1] A method for the production of an ultrafine zinc oxide-silicone dispersion, comprising supplying a suspension comprising a zinc oxide powder, a surface treating agent for the zinc oxide powder, a dispersing agent, and a silicone-based oil as a dispersion medium into a wet type jet mill, and impacting the suspension to itself and/or onto a wall surface at a pressure of 65 to 250 MPa and/or at a flow rate of 180 to 350 m/sec.

[Claim 2] A method for the production according to claim 1, wherein the suspension comprises the zinc oxide powder: 20 to 60 wt%, the surface treating agent: 0.5 to 8 wt%, the dispersing agent: 2 to 10 wt%, and the silicone-based oil: 22 to 77.5 wt%.

[Claim 3] A method for the production according to claim 1 or 2, wherein the average particle size of the zinc oxide is made to 0.001 to 0.2  $\mu\text{m}$  by a treatment with the wet type jet mill.

[Claim 7] An ultrafine zinc oxide-silicone dispersion produced by the method of any one of claims 1 to 6.

[0022] The siloxane-based dispersing agent is an indispensable component to uniformly disperse the aforementioned ultrafine zinc oxide in a silicone-based oil and to secure a superior dispersion stability over a long period of storage. The type thereof is not specifically limited as long as the siloxane-based dispersing agent has the action of promoting the dispersion of the ultrafine zinc oxide within the silicone-based oil in the coexistence

system of the surface treating agent, but is preferably, a copolymer of polyoxyethylene and methyl polysiloxane, and copolymer of poly(oxyethylene and oxypropylene) and methyl polysiloxane, etc. The siloxane-based dispersing agent can be used solely or in combination of two or more types according to need.

[0026] The ultrafine zinc oxide-silicone dispersion of the present invention consists of a suspension comprising ultrafine zinc oxide having a surface hydrophobized by the adhesion of the aforementioned surface treating agent, a dispersing agent, and a silicone-based oil as the indispensable components. In practical use for a cosmetic for ultraviolet light shielding, the ultrafine zinc oxide-silicone dispersion may further comprise, specifically, a higher fatty acid, fatty acid ester, higher alcohol, hydrocarbon, sterol, phospholipid, moisturizer, emulsifier, pigment, artificial color, fragrance, antioxidant, antiseptic, organic based ultraviolet light absorbing agent, other inorganic powder, etc., at an appropriate amount according to need.

[0043] Example 1

Using a disperser (Brand name "TK. Robo-Mix" manufactured by Tokushukika Co. Ltd.), 45 w/t parts of zinc oxide particles having an average particle size of 2.18  $\mu\text{m}$  (measurement value by laser diffraction), 4 w/t parts of the surface treating agent (methyl hydrogen polysiloxane), 7 w/t parts of the dispersing agent (copolymer of polyoxyethylene and methyl polysiloxane), and 44 w/t parts of dispersion medium (decamethylcyclopentasiloxane) were

uniformly mixed, maintained at 70°C, and made to a suspension.

[0044] Next, this suspension was subjected to a one-pass pulverization and dispersion treatment at a pressure of 80 MPa (flow rate 200 m/sec), a pressure of 130 MPa (flow rate 250 m/sec), or a pressure of 200 MPa (flow rate 320 m/sec) by a high speed-high pressure wet type jet mill "Genus PY" manufactured by Genus Corporation to obtain the ultrafine zinc oxide-silicone dispersion.

[0045] Example 2

55 w/t parts of the same zinc oxide powder as used in Example 1, 2 w/t parts of a surface treating agent (stearic acid), 9 w/t parts of the dispersing agent (copolymer of polyoxyethylene and methyl polysiloxane), and 34 w/t parts of the dispersion medium (dimethyl polysiloxane) were mixed by the disperser (same as above), maintained at 70°C, and made to a suspension. Thereafter, this suspension was subjected to a one-pass pulverization and dispersion treatment at a pressure of 100 MPa (flow rate 220 m/sec), a pressure of 180 MPa (flow rate 300 m/sec), or a pressure of 220 MPa (flow rate 330 m/sec) by a high speed-high pressure wet type jet mill "Genus PY" to obtain the ultrafine zinc oxide-silicone dispersion.

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-191489  
(P2000-191489A)

(43)公開日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	マークオフ(参考)
A 6 1 K 7/42		A 6 1 K 7/42	
7/02		7/02	N
C 0 1 G 9/02		C 0 1 G 9/02	P
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平10-373571	(71)出願人	000234395 ハクスイデック株式会社 大阪府大阪市北区豊崎3丁目9番7号
(22)出願日	平成10年12月28日(1998.12.28)	(71)出願人	596011884 株式会社シーナス 東京都板橋区小豆沢1-7-14
		(72)発明者	河野 純代 大阪府大阪市北区豊崎3丁目9番7号 白水化学工業株式会社内
		(74)代理人	10006/828 弁理士 小谷 悅司 (外1名)

(54)【発明の名称】超微粒子状酸化亜鉛・シリコーン分散体及びその製法、並びに紫外線遮蔽性化粧料

(57)【要約】

【課題】微粒子状酸化亜鉛をシリコーン系の化粧用基剤等に配合したときに凝集することなく高度の分散性と分散安定性を示し、且つ侵れた可視光線透過性と紫外線遮蔽性を兼ね備えた超微粒子状酸化亜鉛・シリコーン分散体とその製法を提供すること。

【解決手段】酸化亜鉛粉末と、該酸化亜鉛粉末に対する表面処理剤、分散剤、および分散媒としてのシリコーン系オイルの4種を含む懸濁液を、6.5~250MPaの圧力及び/又は180~350m/secの流速で湿式ジェットミルにかけ、酸化亜鉛を超微粒子状で均一且つ安定に分散させ、紫外線遮蔽性化粧料などとして有用な超微粒子酸化亜鉛・シリコーン分散体を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化亜鉛粉末と、該酸化亜鉛粉末に対する表面処理剤、分散剤、および分散媒としてのシリコーン系オイルを含む懸濁液を湿式ジェットミルにかけ、65~250MPaの圧力及び/又は180~350m/secの流速で、該懸濁液を相互に及び/又は壁面と衝突させることを特徴とする超微粒子状酸化亜鉛・シリコーン分散体の製法。

【請求項2】 上記懸濁液が、酸化亜鉛粉末：20~60重量%、表面処理剤：0.5~8重量%、分散剤：2~10重量%、およびシリコーン系オイル：22~77.5重量%を含むものである請求項1に記載の製法。

【請求項3】 上記湿式ジェットミル処理により、酸化亜鉛の平均粒子径を0.001~0.2μmとする請求項1または2に記載の製法。

【請求項4】 酸化亜鉛粉末に対する表面処理剤が、シリカ類、高級脂肪酸類から選択される少なくとも1種の疎水化処理剤である請求項1~3のいずれかに記載の製法。

【請求項5】 シリコーン系オイルが、ジメチルシリコーンオイル、環状ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、トリメチルシロキシケイ酸よりなる群から選択される少なくとも1種である請求項1~4のいずれかに記載の製法。

【請求項6】 分散剤が、ポリエーテル変性シリコーンオイルである請求項1~5のいずれかに記載の製法。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかの方法によって製造したものである超微粒子状酸化亜鉛シリコーン分散体。

【請求項8】 請求項7に記載の超微粒子状酸化亜鉛・シリコーン分散体を含有することを特徴とする紫外線遮蔽性化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超微粒子状酸化亜鉛・シリコーン分散体とその製法、並びに該分散体を紫外線遮蔽成分として含有する紫外線遮蔽性化粧料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、紫外線B領域のみならず紫外線A領域の紫外線防御への関心が高まっており、超微粒子状酸化亜鉛が注目されている。超微粒子状酸化亜鉛は、隠蔽力の強い酸化チタンに比べて可視光透過性が高く、しかも紫外線遮蔽能、特に紫外線A領域の遮蔽能に優れ且つ安全性が高いことから、紫外線遮蔽剤として化粧料等に利用されている。ところが、一般に超微粒子状酸化亜鉛は1次粒子径が0.1μm以下と非常に小さく、2次凝聚によって粗大粒子になり易いため、本来の紫外線遮蔽能や可視光透過性が十分に発揮され難い。

【0003】従ってこれを化粧料に配合する場合は、2

次凝聚した酸化物を再度分散させるために多大な分散エネルギーが必要となる。また近年、化粧料用基剤として使用感が良く撓水性や耐水性などに優れたシリコーン系オイルが多用されていることから、化粧料としての製剤化を容易にするため、予め超微粒子状の酸化亜鉛をシリコーン系オイル中に高度に分散させた分散体が強く要望されている。

【0004】酸化亜鉛微粒子を含む分散体を得る方法としては、従来よりビーズミル、ボールミル、ペイントシェイカー、サンドミル等のメディア媒体型分散機、コロイドミル、ハイスピードディスパーサー等の攪拌型分散機など各種分散機が用いられてきた。

【0005】ところが、これらのメディア媒体型分散機や攪拌型分散機などには夫々一長一短があり、その機構や形式などによっては、

- 1)十分な微粒化が行えない、
  - 2)メディア同士或いはライニングや物質との衝突或いは摩擦による不純物の混入が避けられない、
  - 3)発熱により変質を起こす、
  - 4)特に揮発性成分等においては有効成分の損失が起こる、
  - 5)動力費が非常に高く且つランニングコストも高い、
  - 6)処理に長時間を要し、特に超微粒化を目的とする場合は単位時間当たりの処理効率が非常に低くなる、
  - 7)連続処理が困難である、
  - 8)洗浄性が悪い、
  - 9)作業上取り扱いが難しい、
  - 10)密閉系にできないため異物の混入の可能性が高い、
  - 11)装置が大きく或いは重量が大きいため、設置場所が制限される、
- などのうち、少なくとも1つ或いは複数の問題が生じてくる。

【0006】上記各分散装置を用いて、超微粒子状酸化亜鉛のシリコーン分散体を得ようとする場合、超微粒子状酸化亜鉛は表面エネルギーが高いため強く凝聚しており、一次粒子径または一次粒子径近くの粒子径まで分散された均一な粒子分散体を製造することは容易でなく、酸化亜鉛粒子が凝集、沈降、分離、チョーキングなどの不都合な現象をしばしば発生する。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な従来技術の問題点に着目してなされたものであって、その目的は、超微粒子状酸化亜鉛について、シリコーン系の化粧料用基剤等に配合したときに凝聚することなく高度の分散性と分散安定性を示し、且つ優れた可視光線透過性と紫外線遮蔽性を兼ね備えた超微粒子状酸化亜鉛・シリコーン分散体とその製法、並びに該分散体を有効成分として含有する優れた性能の紫外線遮蔽性化粧料を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明にかかる製法は、酸化亜鉛粉末と、該酸化亜鉛粉末に対する表面処理剤、分散剤、および分散媒としてのシリコーン系オイルを含む懸濁液を湿式ジェットミルにかけ、6.5～250 MPaの圧力及び／又は18.0～35.0 m/secの流速で、該懸濁液を相互に及び／又は壁面と衝突させ、好ましくは上記酸化亜鉛の平均粒子径を0.001～0.2 μmの範囲となる様に超微粒子化するところに要旨を有している。

【0009】この方法を実施する際における上記各成分の好ましい含有量は、酸化亜鉛粉末：20～60重量%、表面処理剤：0.5～8重量%、分散剤：2～10重量%、およびシリコーン系オイル：22～77.5重量%の範囲である。

【0010】また上記必須成分のうち、表面処理剤として特に好ましいものは、シロキサン類、高級脂肪酸類から選択される少なくとも1種であり、また、分散剤として特に好ましいのはポリエーテル変性シリコーンオイルである。さらに、シリコーン系オイルとして特に好ましいのは、ジメチルシリコーンオイル、環状ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、トリメチルシロキシケイ酸よりなる群から選択される少なくとも1種である。

【0011】そして、上記方法によって製造された分散体は、平均粒子径が0.001～0.2 μmの超微粒子状酸化亜鉛がシリコーン系オイルよりなる分散媒中に均一且つ安定に微分散したものとなり、この分散体も本発明の保護範囲に含まれる。また、該超微粒子状酸化亜鉛・シリコーン分散体を有効成分として含有する紫外線遮蔽性化粧料は、分散安定性、紫外線遮蔽能、可視光線透過性、肌触りなどの全てに優れた用途発明として、本発明の技術範囲に包含される。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明にかかる超微粒子状酸化亜鉛・シリコーン分散体は、追って詳述する方法によって製造されたもので、平均粒子径が0.001～0.2 μmの超微粒子状酸化亜鉛粉末と、該酸化亜鉛粉末に対する表面処理剤、シロキサン系分散剤、および分散媒としてのシリコーン系オイルを必須成分として含有する懸濁液であり、これら各成分の有する作用効果は次の通りである。

【0013】先ず超微粒子状酸化亜鉛粉末は、日焼け止め用の化粧料等として使用する際の紫外線遮蔽性能を与えるために必須の成分であるが、同時に可視光線に対しては透過性が良好であることが必要であり、その為には0.2 μm以下の平均粒子径を有するものでなければならない。しかして、平均粒子径が0.2 μmを超えるものでは、紫外線に対しては優れた遮蔽性能を示すものの可視光線に対する透過性が乏しくなる他、シリコーン系オイル等へ分散させた状態での分散安定性も乏しくな

り、短時間の静置で酸化亜鉛が分離沈降し易くなり、更には化粧料などとして実用化する際の肌触りも劣悪になる。

【0014】酸化亜鉛粉末の平均粒子径が小さいほど上記特性は高まるが、その平均粒子径を0.001 μm未満に超微細化することは、たとえ後述する様な方法を採用したとしても極めて困難であり、或いは微粒化のための処理コストが極端に高くなつて実用にそぐわなくなる。

【0015】実用性と、性能の両面を考慮してより一般的な超微粒子状酸化亜鉛の平均粒子径は0.05 μm以上、0.1 μm以下である。なお該酸化亜鉛自体は、どの様な方法で製造したものであつてもよいが、粒子径が元々小さく且つ粒径分布が比較的小さいフランス法、アメリカ法、湿式法等によって製造したもののが好ましい。

【0016】該超微粒子状酸化亜鉛の好ましい含有率は、本発明にかかる分散体中に占める重量比率で20～60重量%の範囲であり、20重量%未満ではその絶対量が不足するため満足のいく紫外線遮蔽性能が得られず、一方60重量%を超えて過度に多くなると十分な微粒化が行なえず、粗大粒子の存在により本来の紫外線遮蔽能や可視光透過性が十分に發揮され難くなる。こうした利害得失を考慮して、超微粒子状酸化亜鉛のより好ましい含有量の下限は40重量%、より好ましい上限は55重量%である。

【0017】次に酸化亜鉛粉末に対する表面処理剤は、上記超微粒子状酸化亜鉛の表面に作用してシリコーンオイルとの親和性を高めるうえで欠くことのできない成分である。

【0018】しかして、超微粒子状酸化亜鉛をシリコーン系オイル中に均一に分散させようとする場合、分散系に適量の分散剤を存在させてやればある程度までは分散性を高めることができる。しかしながら、超微粒子状の酸化亜鉛を相互に付着させることなく微分散状態でシリコーン系オイル内へ均一に分散させると共に、安定な分散状態を維持するには、超微粒子状酸化亜鉛と共に適量の表面処理剤を疎水化処理剤として共存させることが必須となる。

【0019】ちなみに、系中に疎水化処理剤が存在しない場合は、超微粒子状酸化亜鉛のシリコーン系オイルに対する親和性が悪いため、該酸化亜鉛粉末が付着し合つて大きなフロック状となり、分散安定性が劣悪になるばかりでなく、化粧料などとして使用するときの肌触りも悪くなり、市場の要求に耐えられなくなる。

【0020】ここで使用される疎水化処理剤としては、例えばシロキサン類、高級脂肪酸類等を挙げることができ、これらは単独で使用してもよく、あるいは必要に応じて2種以上を併用することも有効である。

【0021】そして、上記表面処理剤の作用を有効に発

揮させるには、該表面処理剤を分散体全体に占める比率で0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上含有させるべきである。しかし含有量が多くなり過ぎると、粉体表面と反応しないものが生じ、分散体内または化粧料内に余剰の疎水化処理剤が残存して他の成分と反応し、他成分の劣化が促進されるといった問題が生じてくるので、好ましくは8重量%以下、より好ましくは6重量%以下に抑えることが望ましい。尚、この表面処理剤は、上記の様に超微粒子状酸化亜鉛のシリコーン系オイルへの分散を容易にすると共に分散安定性を高める作用を有するものであるから、分散体中の超微粒子状酸化亜鉛に対して2.5~13重量%、より好ましくは5~10重量%の範囲となる様に含有量を調整することが望ましい。尚、該表面処理剤は超微粒子状酸化亜鉛の表面に付着した状態で存在し、それにより分散剤の共存とも相俟ってシリコーンオイル中への微分散を可能にするが、その添加時期は、後述するような方法によって分散体の湿式ジェットミル処理を行う際に、該分散系内に存在させ、湿式ジェットミル工程で超微粒子化された直後の酸化亜鉛微粒子表面に直ちに作用して該微粒子を疎水化させる様にするのがよい。

【0022】次にシロキサン系分散剤は、分散媒となるシリコーン系オイル中に上記超微粒子状酸化亜鉛を均一に分散させると共に、長期保存にも耐える優れた分散安定性を確保するうえで欠くことのできない成分であり、前記表面処理剤との共存系で超微粒子状酸化亜鉛のシリコーン系オイル内への分散を促進する作用を有するものであればその種類は特に制限されないが、好ましいものとしては、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体やポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)・メチルポリシロキサン共重合体等が例示され、これらも単独で使用し得る他、必要により2種以上を併用することが可能である。

【0023】また該分散剤の上記作用を有効に発揮させるには、分散体中に占める比率で2重量%以上、より好ましくは4重量%以上含有させるべきであるが、多すぎると過剰な分散剤により酸化亜鉛粒子の凝集が却って誘起される障害が現れてくるので、好ましくは10重量%以下、より好ましくは8重量%以下に抑えるのがよい。

【0024】シリコーン系オイルは、上記超微粒子状酸化亜鉛に対する分散媒となるもので、近年、使用感がよく撓水性および耐水性に優れた化粧料用基材として汎用されている分散媒であり、ジメチルシリコーンオイル、環状ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、トリメチルシロキシケイ酸などが好ましいものとして例示されるが、中でも特に好ましいのは、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサンなどである。これらシリコーン系オイルも、単独で使用し得る他、場合によっては2種以上を併用することも

可能である。

【0025】本発明において分散媒となる上記シリコーン系オイルの好ましい含有比率は、化粧料などの剤形によっても変わってくるので一律に決めることはできないが、好ましくは22~77.5重量%の範囲から選択され、一般的には、該分散体を乳液状の紫外線遮蔽性化粧料に配合する場合は65~77.5重量%、クリーム状やペースト状の紫外線遮蔽性化粧料に配合する場合は40~65重量%の範囲、ファンデーション状の紫外線遮蔽性化粧料に配合する場合は22~40重量%の範囲から選択される。

【0026】本発明の超微粒子酸化亜鉛・シリコーン分散体は、上記表面処理剤の付着によってその表面が疎水化処理された超微粒子状酸化亜鉛と、分散剤およびシリコーン系オイルを必須成分として含有する懸濁液からなるものであるが、これを紫外線遮蔽用化粧料として実用化するに当たっては、必要に応じて更に高級脂肪酸、脂肪酸エステル、高級アルコール、炭化水素類、ステロール類、リン脂質、保湿剤、乳化剤、顔料、着色料、香料、酸化防止剤、防腐剤、有機系紫外線吸収剤、他の無機粉体等を適量配合することができる。

【0027】次に、上記超微粒子状酸化亜鉛・シリコーン分散体を製造する方法について説明する。本発明においては、酸化亜鉛粉末と、前述した表面処理剤、シロキサン系分散剤および分散媒としてのシリコーン系オイルの4種を含む懸濁液を湿式ジェットミルにかけ、65~250MPaの圧力及び/又は180~350m/secの流速で、上記懸濁液を相互に及び/又は壁面と衝突させることにより、上記酸化亜鉛粉末を平均粒径で0.001~0.2μmの範囲となる様に超微粒子化しつつ、上記表面処理剤を超微粒子化した酸化亜鉛の表面に付着させると共に、シロキサン系分散剤を介してシリコーン系オイル中に微分散させる。

【0028】この微分散工程では、分散体への異物の混入を生じることなく、酸化亜鉛の微粉碎・微分散を短時間で効率よく進めるため、湿式ジェットミルを用いて65~250MPaの圧力及び/又は180~350m/secの流速で、上記懸濁液の処理を行う。

【0029】この微分散工程は常温で行うこともできるが、好ましくは微分散された酸化亜鉛粒子の表面に直ちに前記表面処理剤が作用して疎水化し得る様、上記懸濁液を60~100°Cに保持して湿式ジェットミル処理するのがよい。

【0030】ここで使用される湿式ジェットミルとしては、耐圧容器内に密封状態で配置されたノズルへ被処理懸濁液を高圧で圧送し、該ノズル内でジェット流を形成する構造を有するもので、該湿式ジェットミルで処理することにより上記懸濁液中の酸化亜鉛粉末を超微粒子状に粉碎すると共に、分散剤と共にシリコーン系オイル中に微分散させる。

【0031】ちなみに、粉体の微粒化装置としては従来より乾式もしくは湿式のジェットミルが知られており、このうち乾式ジェットミルとは、気相流内で被処理物質の粒子同士または粒子と流路壁との衝突によって粒子を微粒化するものであり、一方湿式ジェットミルとは、液相流内で被処理物質の粒子同士または粒子と流路壁との衝突によって粒子を微粒化するものであるが、湿式ジェットミルの場合は、上記衝突による微粒化に加えて液相内で生じるキャビテーションや乱流・剪断等の複合的処理作用も加わり、酸化亜鉛の微粒化が著しく促進される。

【0032】即ち本発明で用いられる湿式ジェットミルとは、任意の方法で高圧・高速流を発生させ、液体同士または流体と流路壁との衝突を起こさせると共に、高圧・高速流によって生じる乱流・剪断及びキャビテーション効果などを有効に活用し、被処理懸濁液を微粒化して破碎・分散を促進する機能を備えた装置を総称する。

【0033】この様な湿式ジェットミルとしては高圧ホモジナイザーがあり、具体的には、プランジャーポンプやロータリーポンプ等によって被処理懸濁液をノズルから噴射させ、固定板に高速で衝突させる方式と、噴射される被処理懸濁液同士を正面から衝突させる方式がある。そして、被処理懸濁液が流路内を高速で通過し或いは流路壁と衝突しながら通過する際に乱流・剪断を受け、被処理懸濁液中に含まれる分散質（酸化亜鉛粉末）は微粉碎されると共に、衝突直後に減圧解放されるときにキャビテーション効果が生じ、急激な放圧による衝撃を受けた分散質内部からの破碎を受け、超微粒子状に粉碎されつつ処理系内に均一に分散される。

【0034】この様な湿式ジェットミルとしては、「高圧ホモジナイザー」として市販されているバルブプレートによる高速噴射を利用したタイプ（APVゴーリン社製、ラニー社製、ソアビ社製、日本精機社製など）、スリット状に形成した流路内で高速衝突させるタイプ（マイクロフルイダイナー、マイクロフルイディクス社製）、90°位相させて連通せしめた夫々一文字の流路内で高速衝突を起こせるタイプ（「ナノマイサー」ナノマイサー社製）、同一ノズル内で流体同士の衝突回数を複数回発生させるタイプ（ナノメーカー、エスジー・エンジニアリング社製）、偏平流路素子内で流体同士を衝突させるタイプ（「アクア」アクアテック社製）、或いは、対向するオリフィスから非球面構造の部屋へ噴出させて衝突させるタイプ（アルティマイザー、スキノマシン社製）などが挙げられる。

【0035】これらの湿式ジェットミルは、それぞれ装置タイプの特性により、酸化亜鉛粉末の粉碎・分散効果に多少の差を生じるが、前述した様な従来のメディア媒体型分散機をはじめとする分散装置を用いた場合に比べると、飛躍的に高い効率で微粒化と分散を進めることができ、極めて安定な超微粒子状分散体を得ることができ

きる。

【0036】このとき、シリコーン分散体中に微分散された超微粒子状酸化亜鉛の平均粒子径を0.1μm以下にするには、湿式ジェットミルにおける超高压・高速処理部における流速を180m/sec以上、より好ましくは200m/sec以上とし、および/または圧力を65MPa以上、より好ましくは100MPa以上を確保することが必要となる。ちなみに、流速が180m/sec未満及び/又は圧力が65MPa未満では、懸濁液中の酸化亜鉛粉末が平均粒径0.1μm以下に微粉碎され難く、本発明の意図にそぐわなくなる。

【0037】湿式ジェット処理による微粉碎・微分散効果は、操作時の圧力、流速を高めるほど向上し、場合によっては、酸化物粒子の平均粒子径を0.001μm程度以下にまで超微細化することも可能であるが、圧力や流速を過度に高めと、設備に必要となる耐圧性や耐摩耗性などが極端に厳しくなって設備費が膨大になるばかりでなくノズル部の寿命も極端に短くなり、また酸化物粒子の平均粒子径を0.001μm程度以下にまで超微細化しても、実用上それ以上に性能が高められるわけでもないので、実用性を考えると、湿式ジェット処理時の圧力の上限は250MPa程度以下、より一般的には180MPa程度以下、流速の上限は350m/sec程度以下、より一般的には300m/sec程度以下が採用される。

【0038】上記流速と圧力を確保し得る限り、湿式ジェットミルの具体的な構造などは特に制限されないが、本発明の目的を果たすうえで好ましいのは、たとえば特開平9-201521号や同9-201522号等の公報に開示されたものであり、中でも特に好ましいのは、株式会社ジーナスより商品名「ジーナスPY」として市販されている超高速・高圧湿式ジェットミルであり、この装置を使用すれば、前述した超高速・高圧の処理条件を容易に達成することができ、処理条件によっては1回のパスで、また必要により2パス以上の繰り返し処理で、酸化亜鉛が超微粒子状で均一且つ安定に分散した分散体を容易に得ることができる。

【0039】そしてこの様な湿式ジェットミルを使用すると、従来のメディア媒体型分散機をはじめとする分散装置を使用して分散処理を行なった場合に比べて、破碎分散の効率が著しく高められ、短時間の処理で極めて安定な超微粒子状酸化亜鉛・シリコーン分散体を得ることができる。

#### 【0040】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適宜に変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお下記において「%」とは、特記しない限り「重量%」を意味す

る。また、下記実施例に示した分散体の平均粒子径および光透過特性の評価法は下記の通りである。

【0041】(分散体の平均粒子径) 試料をシリコーンオイルで約3000倍に希釈し、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定した。

【0042】(光透過特性) 溶液中の超微粒子状酸化亜鉛濃度が10%となる様に、試料をシリコーンオイルで希釈してホモジナイザーで攪拌し、希釈液を石英板上に5μmの膜厚となる様に塗布してから、分光光度計により700～250nmの透過率を測定した。

#### 【0043】実施例1

ディスパー（特殊機化工業社製商品名「TK. ロボミックス」）を使用し、平均粒子径2.18μm（レーザー回折による測定値）の酸化亜鉛粒子45重量部と、表面処理剤（メチルハイドロジェンポリシロキサン）4重量部、分散剤（ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体）7重量部および分散媒（デカメチルシクロペンタシロキサン）44重量部を均一に混合し、70°Cに保持して懸濁させた。

【0044】次にこの懸濁液を、株式会社ジーナス製の超高速・高圧湿式ジェットミル「ジーナスPY」を用いて、圧力80MPa（流速200m/sec）、圧力130MPa（流速250m/sec）または圧力200MPa（流速320m/sec）で1バスの粉碎・分散処理を行ない、超微粒子状酸化亜鉛シリコーン分散体を得た。

#### 【0045】実施例2

実施例1で用いたのと同じ酸化亜鉛粉末55重量部と、表面処理剤（ステアリン酸）2重量部、分散剤（ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体）9重量部および分散媒（ジメチルポリシロキサン）34重量部を使用し、これをディスパー（同前）によって混合し、70°Cに保持しながら懸濁した後、この懸濁液を「ジーナスPY」を用いて圧力100MPa（流速220m/sec）、圧力180MPa（流速300m/sec）、圧力180MPa（流速300m/sec）

または圧力220MPa（流速330m/sec）で1バスの粉碎・分散処理し、超微粒子状酸化亜鉛シリコーン分散体を得た。

#### 【0046】比較例1

上記実施例1において、「ジーナスPY」による粉碎・分散処理を圧力20MPa（流速：100m/sec）で行った以外は同様にして微粒子状酸化亜鉛シリコーン分散体を得た。

#### 【0047】比較例2

上記実施例2において、分散剤の使用を省略してシリコーン分散体の調製を試みたが、分散媒への酸化亜鉛粉末の分散性が悪く懸濁液の流動性が極端に悪く、「ジーナスPY」による粉碎・分散処理ができなかった。そこで、酸化亜鉛粉末の配合量を55重量部から33重量部に減量すると共に、分散媒量を43重量部から65重量部に増量して懸濁液を調製し、その後、実施例2と同様にして圧力180MPa（流速300m/sec）で1バスの粉碎・分散処理を行なった。

【0048】上記で得た各シリコーン分散体中の酸化亜鉛の平均粒子径、および該分散体の光透過率を表1に一括して示す。

#### 【0049】参考例1

前記実施例1において、表面処理剤の配合を4重量部から0.1重量部に減量してシリコーン分散体の調製を試みたが、該酸化亜鉛粉末を表面処理剤、分散媒および分散剤の混合液へ添加する際に懸濁液の流動性がなくなり、「ジーナスPY」による粉碎・分散処理ができなかった。そこで、酸化亜鉛粉末の配合量を45重量部から30重量部に減量すると共に、分散媒量を47.9重量部から62.9重量部に増量して懸濁液を調製し、その後、実施例1と同様にして圧力130MPa（流速250m/sec）で1バスの粉碎・分散処理を行なった。

#### 【0050】

【表1】

	湿式ジェットミル条件		酸化亜鉛の平均粒子径(nm)	透過率(%)		
	圧力(Mpa)	流速(m/sec)		650nm	375nm	300nm
実施例1a	80	200	81	91.7	27.8	11.3
実施例1b	130	250	79	92.4	26.7	10.0
実施例1c	200	320	69	93.6	25.8	8.9
実施例2a	100	220	78	91.1	30.6	12.2
実施例2b	180	300	72	91.9	28.1	11.3
実施例2c	220	330	56	92.5	27.3	9.4
比較例1	20	100	315	83.0	39.8	32.6
比較例2	130	250	369	83.1	55.2	42.1
参考例1	180	300	294	84.6	42.1	33.7

【0051】表1より次の様に考察できる。実施例1～2は、本発明の規定要件を全て満たすもので、可視光領域の550nmの透過率は非常に高いのに対し、紫外線領域の300nmにおける透過率は非常に低く、透明性が良好で且つ紫外線遮蔽性能に優れたものであることが分かる。

【0052】これに対し比較例1は、湿式ジェット処理による圧力及び流速が不足するため酸化亜鉛粉末の超微粒子化が不十分であり、可視光領域の透過性が不足すると共に紫外線遮蔽能も十分でない。また比較例2は、分散剤を使用しなかった例であり、分散剤なしではシリコーン系オイルへの分散性が悪く、酸化亜鉛微粒子が2次

凝集を起こして粗大化し、可視光透過率が低下すると共に紫外線遮蔽性も悪い。

【0053】また参考例1は、表面処理剤の配合量を極端に少なくした例であるが、分散剤を併用しているにも拘らず分散質に対する分散性が悪く、湿式ジェットミル処理後も酸化亜鉛粉末は二次凝集を起こして可視光領域の透過性が不足すると共に、紫外線遮蔽能も悪くなっている。

【0054】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、酸

化亜鉛粉末と、表面処理剤、分散剤、および分散媒とのシリコーン系オイルを必須成分として含有し、好ましくはこれらを適正量含有する分散液を所定の圧力・流速で湿式ジェットミル処理することによって超微粒子状酸化亜鉛が均一且つ安定に微分散したシリコーンオイル系分散体を得ることができ、この分散体は、紫外線遮蔽用化粧料用等として極めて有効に活用できる。そしてこの分散体を使用することによって、きわめて商品価値の高い紫外線遮蔽用化粧料を得ることができる。